

JP Kokai Publication Sho-55-39533

Production method of ω - vinyloxyalkyl carboxylate

CLAIM 1 A production method of ω - vinyloxyalkyl carboxylate, wherein unsaturated carboxylic acid and ω - halogen alkyl vinyl ether are condensed in the solvent which contains tar bases or these with the reaction temperature of approximately 20 - 60 °C.

BEST AVAILABLE COPY

⑮特許公報(B2)

昭55-39533

⑯Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑰公告 昭和55年(1980)10月13日

C 07 C 67/10
69/007

6556-4H

発明の数 1

⑱B 01 J 31/02

102

7059-4G

(全3頁)

1

2

⑲ω-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造法

⑳特 願 昭46-49700

㉑出 願 昭46(1971)7月5日

公 開 昭48-14615

㉒昭48(1973)2月23日

㉓発 明 者 出光宏之

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

㉔発 明 者 岸田正彦

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

㉕発 明 者 西久保忠臣

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

㉖発 明 者 鶴飼新治

藤沢市辻堂新町4丁目3番1号

㉗出 願 人 日本オイルシール工業株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉘代 理 人 弁理士 吉田俊夫

㉙特許請求の範囲

1 不飽和カルボン酸とω-ハロゲノアルキルビニルエテルとを約20〜60℃の反応温度でタール塩基類またはこれらを含む溶媒中で縮合させることを特徴とするω-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、ω-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造法に関する。更に詳しくは、不飽和カルボン酸とω-ハロゲノアルキルビニルエテルとを縮合させてなるω-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造法に関する。

ω-ビニロキシアルキルカルボキシレート、例えばその代表的な化合物であるγ-ビニロキシエチルアクリレートは、それぞれ反応性の異つたジビニル基を有する化合物であり、これらのビニル基を利用してこの化合物の単独重合または共重合を行うことにより重合体をなせる。例えば、この

アクリレートを金属ナトリウム、グリニャール試薬、有機金属化合物などを重合開始剤として用いてアニオン重合を行ない、単独重合あるいはエチルアクリレート、ブチルアクリレートなどと共重合させることにより耐油性のすぐれたアクリルゴムが得られ、得られるゴムは側鎖にビニロキシ二重結合を有するために天然ゴムと同様に硫黄加硫が可能である。また、このアクリレートをカチオン重合触媒、例えば三フッ化ホウ素、塩化第2鉄、三塩化アルミニウム、四塩化スズなどと共役酸となる水、エーテル、有機酸などとの錯化合物を用いて単独重合または他のビニルエーテル類、例えばビニルイソブチルエーテルなどと共重合させると、側鎖にアクリル酸エステル基を有するビニルエーテル重合体が得られ、これらの重合体も側鎖に二重結合を有する弾性体であるため天然ゴムと同様に硫黄加硫が可能な合成ゴムを与える。更に、エチルアクリレートにこのアクリレートを約5〜10%(モル)混合してラジカル共重合を行うことにより硫黄加硫が可能なアクリルゴムを与え、この低重合物はアクリレート接着剤として使用し得る。また、γ-ビニロキシエチルメタクリレートも同じく重合性単量体であり、このメタクリレートをメチルメタクリレートと共重合させることにより、ポリメチルメタクリレートよりも機械的強度の大きいメタクリレート樹脂を与える。

本発明は、このように有用なω-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造法に係るものであり、該製造法は不飽和カルボン酸とω-ハロゲノアルキルビニルエテルとをタール塩基類またはこれらを含む溶媒中で縮合させることからなる。

γ-ビニロキシエチルアクリレートまたはメタクリレートの製造方法として、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩と2-ハロゲノエチルビニルエテルとを縮合させる方法が本出願人により発明されており(特願昭45-6320号参照)、この方法もなかなか有効な方法ではあ

3

るが、アクリル酸またはメタクリル酸をアルカリ金属塩の形で用いなければならないこと、2-ハロゲノエチルビニルエーテルを溶媒兼用で用いるため大過剰に使用しなければならないこと、従つてその回収を必要とすること、高価なトリエチルメチルアンモニウムアイオダイドを触媒として用いなければならないこと、反応が2-ハロゲノエチルビニルエーテル、例えば2-クロルエチルビニルエーテル（沸点109℃/740mmHg）の還流温度で行われるため、アクリル酸またはメタクリル酸金属塩の重合防止剤を用いなければならないことなどの点に難点があつた。

本発明は、これらの難点を解決し、工業的に有利に ω -ビニロキシアルキルカルボキシレートを生産する方法を提供するものである。本発明の方法では、反応の溶媒としてタール塩基類またはこれらを含む溶媒を用いることにより、 ω -ハロゲノアルキルビニルエーテルと反応する相手の原料として遊離の不飽和カルボン酸を用いることができ、縮合反応を特別の触媒を使用せずに導くことができる。

溶媒として用いられるタール塩基は、例えばビリジン、ピコリン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、コリジンなどの化合物であり、特に γ -コリジン（2・4・6-トリメチルビリジン）は最も好ましいタール塩基である。用いられる溶媒の量は、一般にカルボン酸に対しモル比で約1〜5倍、好ましくは約1〜3倍の範囲である。

これらのタール塩基類のうち、特定のものは他の不活性有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどで希釈した混合溶媒の形で用いることができる。かかるタール塩基としてはビリジンが挙げられ、ビリジン1モルに対し約5モル以下の範囲の割合で他の溶媒を混合して用いることができる。しかしながら、ルチジン、2・4・6-コリジンなどの場合には、これらの不活性有機溶媒を混合すると、反応は全く進行しない。

ω -ハロゲノアルキルビニルエーテルと縮合する塩を形成していない遊離の不飽和カルボン酸としては、不飽和の一価または多価の脂肪酸または芳香族のカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、ソルビン酸、フレイン酸、けい皮酸などが用いられる。

縮合反応は、一般に不飽和カルボン酸をタール塩基類またはこれらを含む溶媒中に仕込み、これをかきまぜながら ω -ハロゲノアルキルビニルエーテルを加え、約20〜60℃、好ましくは25〜50℃で約5〜10時間程度反応させることからなり、反応混合物を水洗し、有機層を分留（必要に応じて再結晶）することによつて ω -ビニロキシアルキルカルボキシレートが取得される。

このような本発明の方法によれば、製鉄中の副生成物として多量に得られる廉価なタール塩基類を反応の溶媒として用いることにより、遊離の不飽和カルボン酸を反応の原料として使用することができ、特別な触媒の使用を必要としないこと、反応を室温付近で行うことができること、その結果カルボン酸として重合性不飽和カルボン酸を用いた場合にあつても必ずしも重合防止剤の添加を必要としないこと、重合性不飽和基を有する原料物質や生成物に熱重合などの副反応が生じ難いこと、従つて高純度の生成物が容易に高収率で得られることなどの効果が得られる。

次に実施例について、本発明を説明する。

実施例 1

アクリル酸36g（0.5モル）および γ -コリジン181.6g（1.5モル）を容量200mlのフラスコに仕込み、かきまぜながらこれに2-クロルエチルビニルエーテル53g（0.5モル）を滴下し、室温で10時間反応させた。反応終了後、反応混合物を500mlの水で3回洗浄し、分離した有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、分留した。沸点74〜75℃/15mmHgの留分として、 γ -ビニロキシエチルアクリレート66.8g（収率94%）が得られた。

実施例 2

実施例1の反応において、アクリル酸の代りにソルビン酸56g（0.5モル）を用いて反応させると、沸点103〜105℃/5mmHgの留分として、 γ -ビニロキシエチルソルベート47.6g（収率85%）が得られた。

実施例 3

実施例1の反応において、アクリル酸の代りにクロトン酸43g（0.5モル）を用いて反応させると、沸点76〜78℃/5mmHgの留分として、 γ -ビニロキシエチルクロトネート38.9g（収率90%）が得られた。

5

実施例 4

実施例1の反応において、アクリル酸の代りにマレイン酸29g(0.25モル)を用いて反応させると、沸点53~56℃/10mmHgの留分として、 β - β' -ジ(ビニロキシエチル)マレエート70.4g(収率55%)が得られた。

実施例 5

実施例1の反応において、 γ -コリジンの代りにビリジン117.5g(1.5モル)を用いて50℃で反応を行うと、沸点73~74℃/13mmHgの留分として、 β -ビニロキシエチルアクリレート31.9g(収率45%)が得られた。

実施例 6

実施例1の反応において、 γ -コリジンの代りに β -ピコリン139g(1.5モル)を用いて反応を行うと、沸点74~76℃/15mmHgの留分として、 β -ビニロキシエチルアクリレート66.8g(収率94%)が得られた。

実施例 7

実施例1の反応において、 γ -コリジンの代りに2-6-メルチジン160g(1.5モル)を用いて50℃で反応を行うと、沸点74~75℃/15mmHgの留分として、 β -ビニロキシエチル

6

アクリレート46.2g(収率65%)が得られた。

実施例 8

アクリル酸36g(0.5モル)、ビリジン40g(0.5モル)およびトルエン128g(1.5モル)を混合し、かきまぜながらこれに2-クロルエチルビニルエーテル53g(0.5モル)を徐々に加え、室温で10時間反応させた。反応終了後、実施例1と同様に処理し、沸点74~75℃/15mmHgの留分として、 β -ビニロキシエチルアクリレート53.3g(収率75%)が得られた。

実施例 9

実施例9の反応において、トルエンの代りにベンゼン117g(1.5モル)を用いて反応を行うと、沸点74~76℃/15mmHgの留分として、 β -ビニロキシエチルアクリレート56.7g(収率80%)が得られた。

実施例 10

実施例9の反応において、トルエンの代りにベンゼン78g(1.0モル)を用いて反応を行うと、沸点74~75℃/15mmHgの留分として、 β -ビニロキシエチルアクリレート51.8g(収率73%)が得られた。